

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-18185

(43) 公開日 平成7年(1995)1月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/08	LRQ			
C 0 8 K 3/36				
C 0 8 L 83/05				
C 0 9 J 7/02	JKV			

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-187474

(22) 出願日 平成5年(1993)6月30日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 青木 俊司

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72) 発明者 大庭 敏夫

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 小島 隆司

最終頁に続く

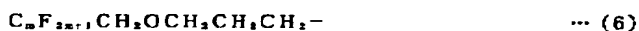
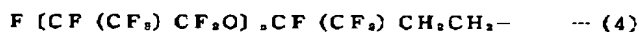
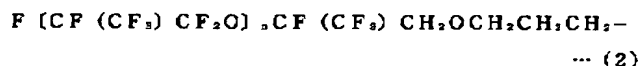
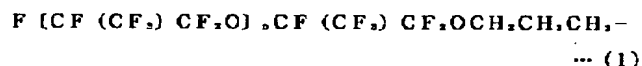
(54) 【発明の名称】 剥離剤用シリコン組成物

(57) 【要約】

【構成】 (A) 1分中にケイ素原子に結合したアルケニル基を少なくとも2個及びケイ素原子に結合した含フッ素置換基を少なくとも1個有し、フッ素含有量が20～40重量%であるオルガノポリシロキサン、(B) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも3個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、 *

* (C) 白金族金属系触媒を含有することを特徴とする剥離剤用シリコン組成物、好ましくは上記(A)成分の含フッ素置換基が下記式(1)～(6)で示される基から選ばれる少なくとも1種である剥離剤用シリコン組成物を提供する。

【化1】



(式中、nは1～5の整数、mは3～10の整数である。)

【効果】 本発明のシリコン組成物は、シリコン系粘着剤に対する離型性に優れたシリコン硬化皮膜を与える剥離剤用シリコン組成物を得ることができ、ま

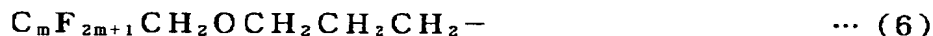
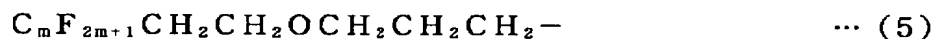
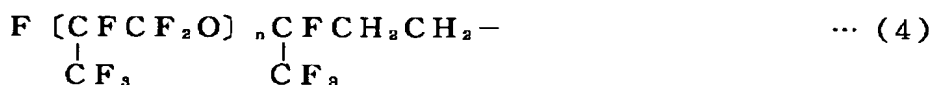
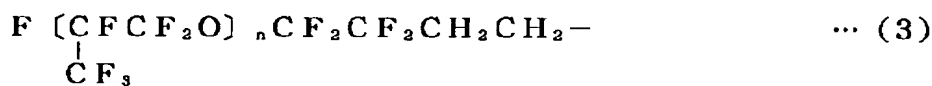
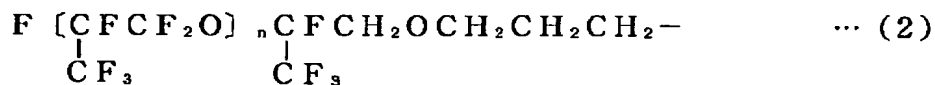
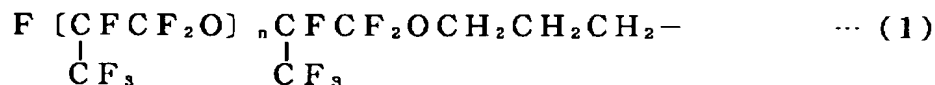
た、非フッ素系溶剤に希釈可能であるため、安価に、かつ大気汚染のおそれもなく剥離性シリコン硬化皮膜を作製することができ、剥離剤用として優れた性能を有する。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 1 分中にケイ素原子に結合したアルケニル基を少なくとも 2 個及びケイ素原子に結合した含フッ素置換基を少なくとも 1 個有し、フッ素含有量が 20～40 重量%であるオルガノポリシロキサン、
(B) 1 分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも 3 個有するオルガノヒドロジェンポリシロキサ*



(式中、n は 1～5 の整数、m は 3～10 の整数である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非ハロゲン系溶剤で希釈可能で表面エネルギーの小さいシリコーン硬化皮膜を形成し得る剥離剤用シリコーン組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、紙やプラスチックフィルムなどの基材と感圧性粘着物質との間の接着又は固着を防止することを目的として、基材面にシリコーン組成物の硬化皮膜を形成させて剥離性を付与することが行われており、このものは一般に剥離紙と称されている。

【0003】上記感圧性粘着物質のうち、オルガノポリシロキサンを主成分としたシリコーン系粘着剤は、耐熱性、耐寒性、耐薬品性、電気絶縁性、低毒性などに優れているため、広範囲の用途に用いられている。シリコーン系粘着剤は粘着力が非常に強いので、これを塗布した粘着テープや粘着ラベルが上記基材から容易に剥離するようにするためには、上記基材上に形成するシリコーン硬化皮膜を離型性に優れたものとする必要がある。

【0004】離型性に優れたシリコーン硬化皮膜を与えるシリコーン組成物としては、式 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2-$ (n は 1 以上の整数) で表される含フッ素置換基を持

*ン、(C) 白金族金属系触媒を含有することを特徴とする剥離剤用シリコーン組成物。

【請求項 2】 上記 (A) 成分の含フッ素置換基が下記式 (1)～(6) で示される基から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 記載の剥離剤用シリコーン組成物。

【化 1】

つオルガノポリシロキサン組成物(特公平 5-7434 号公報)、式 $\text{F}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ (n は 1～5 の整数) で表される含フッ素置換基を持つオルガノポリシロキサン組成物(特公平 4-76391 号公報)などが提案されている。

【0005】これらのオルガノポリシロキサン組成物を基材に塗布する際にはこれを溶剤で希釈したものを用いるが、この場合、溶剤としては含フッ素オルガノポリシロキサン組成物の溶解性の点からフッ素系溶剤が好適に用いられる。

【0006】しかしながら、フッ素系溶剤は、含フッ素オルガノポリシロキサンを十分に希釈し得るものの、高価なものであり、また、大気中に拡散した場合、自然環境に悪影響を及ぼすという問題がある。

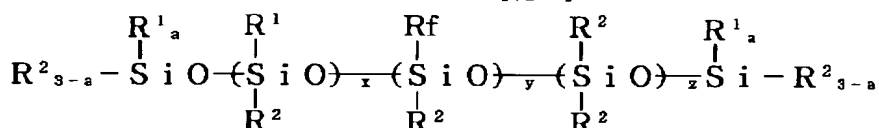
【0007】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、非フッ素系溶剤で希釈することができ、しかも剥離力が小さく、かつ残留接着率の低下が小さい硬化皮膜を与える剥離剤用シリコーン組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、(A) 1 分中にケイ素原子に結合したアルケニル基を少なくとも 2 個及びケイ素原子に結合した含フッ素置換基を少なくとも 1 個有し、フッ素含有量が 20～40 重量%であるオ

ルガノポリシロキサン、(B) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも3個有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン、(C) 白金族金属系触媒を配合することにより、剥離力が小さく、残留接着率の低下が小さい離型性に優れたシリコーン硬化皮膜を与える剥離剤用シリコーン組成物を得ることができ、また、この組成物は非フッ素系溶剤に希釈可能であるため、安価に、かつ大気汚染のおそれもなく剥離性シリコーン硬化皮膜を作製することができ、更に、この硬化皮膜は撥水性、撥油性、耐熱性に優れることを知見し、本発明をなすに至った。

【0009】従って、本発明は、(A) 1分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を少なくとも2個及びケイ素原子に結合した含フッ素置換基を少なくとも1個有し、フッ素含有量が20～40重量%であるオルガノポリシロキサン、(B) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも3個有するオルガノヒドロジェン*



【0014】ここで、 R^1 は炭素数2～10のアルケニル基であり、具体的にはビニル基、アリル基、ヘキセニル基などが挙げられる。

【0015】 R^2 は非置換又は置換の炭素数1～10の脂肪族不飽和基を除く1価炭化水素基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基及びこれらの基の水素※

*ンポリシロキサン、(C) 白金族金属系触媒を含有することを特徴とする剥離剤用シリコーン組成物を提供する。

【0010】以下、本発明を更に詳しく説明すると、

(A) 成分のオルガノポリシロキサンは、1分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を少なくとも2個及びケイ素原子に結合した含フッ素置換基を少なくとも1個有し、フッ素含有量が20～40重量%のものである。

【0011】オルガノポリシロキサンとしてフッ素の含有率が40重量%を越えるものでは非フッ素系溶剤に不溶のものとなり、20重量%未満のものでは得られる硬化皮膜のシリコーン粘着剤に対する離型性が悪くなってしまう。

【0012】(A) 成分のオルガノポリシロキサンとしては下記式で表されるものが好適に用いられる。

【0013】

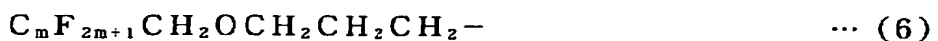
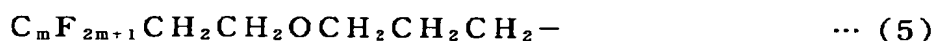
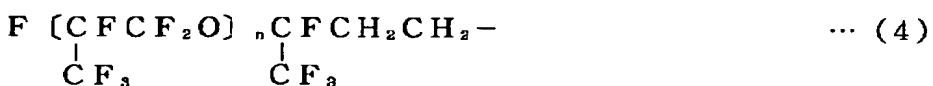
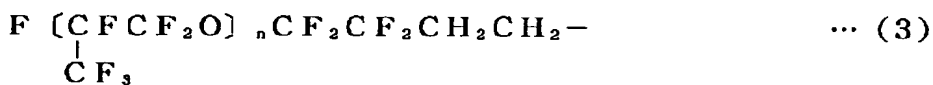
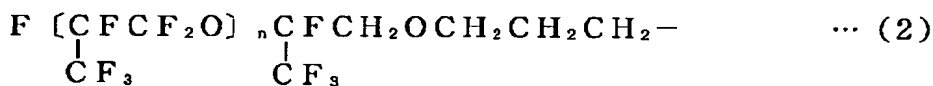
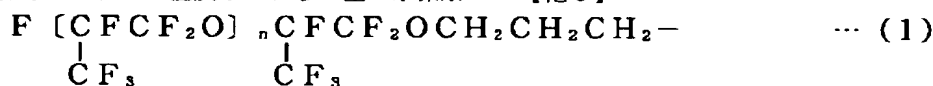
【化2】

※原子の一部又は全部をヒドロキシ基、シアノ基等で置換したヒドロキシプロピル基、シアノエチル基などが挙げられる。 a は1, 2又は3、 x, y, z はそれぞれ $x \geq 0, y \geq 1, z \geq 0$ の整数である。

【0016】 R^f は下記式(1)～(6)で表される含フッ素置換基から選ばれる少なくとも1個の基である。

【0017】

【化3】



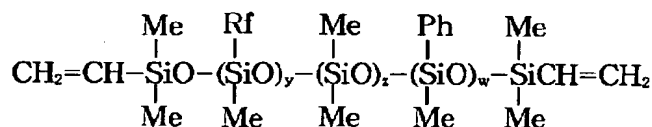
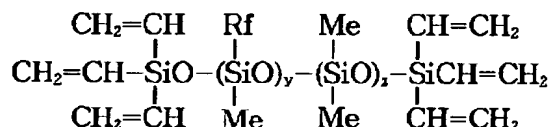
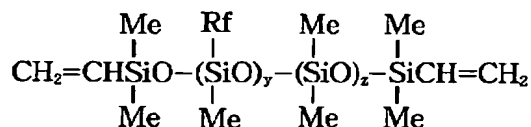
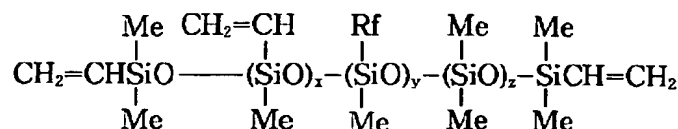
(式中、 n は1～5の整数、 m は3～10の整数である。)

【0018】(A) 成分のオルガノポリシロキサンは直鎖状、分岐状のいずれでもよい。具体的には下記式で表

されるものが例示される。

【0019】

【化4】



(式中、R f は上記と同様の意味を示し、Me はメチル基、Ph はフェニル基を表す。x、y、z、w はそれぞれ $x \geq 0$ 、 $y \geq 1$ 、 $z \geq 0$ 、 $w \geq 1$ の整数である。)

【0020】(B) 成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも3個有するものであり、このSiH基と

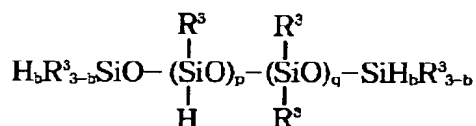
(A) 成分中のアルケニル基とが付加反応して硬化皮膜が形成されるものである。

【0021】このオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、(A) 成分のオルガノポリシロキサンとの相溶性の点からフッ素含有率が40重量%以下であることが好ましい。また、このオルガノポリシロキサンは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。

【0022】(B) 成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては例えば下記式で表されるものが挙げられる。

【0023】

【化5】

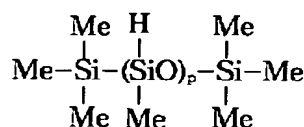
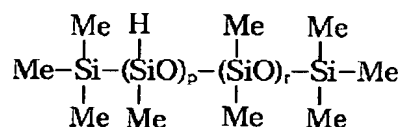
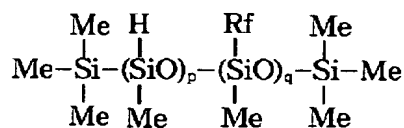
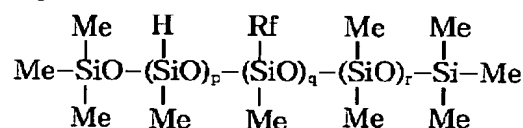


【0024】式中、 R^3 は上記 R^2 、R f と同様の基及び $\text{R}^4-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ (R^4 は炭素数1~8のパーフルオロアルキル基) から選ばれる少なくとも1種の基、b は0又は1、p 及び q はそれぞれ $p \geq 1$ 、 $q \geq 0$ の整数である。ただし、p はケイ素原子に結合した水素原子数が3以上となる数である。

【0025】(B) 成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとして具体的には下記式で表されるものが例示される。

【0026】

【化6】



(式中、Me、p、q は上記と同様の意味を示し、 $r \geq 1$ の整数である。)

【0027】(B) 成分のオルガノポリシロキサンの配合量は(A) 成分100部(重量部、以下同じ)に対して0.1~20部、特に0.2~10部とすることが好ましい。配合量が0.1部未満及び20部を越える場合はいずれも目的とするシリコン組成物の硬化性が低下したり、硬化物の物性が低下したりする場合がある。

【0028】(C) 成分の白金族金属系触媒は、(A) 成分と(B) 成分との付加反応を促進させるための触媒であり、反応触媒として公知のものが使用できる。この

ような白金族金属系触媒としては、例えば白金系、パラジウム系、ロジウム系などの触媒が挙げられ、これらの中で特に白金系触媒が好ましい。このような白金系触媒としては、例えば塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、塩化白金酸と各種オレフィン又はビニルシロキサンとの錯体などが挙げられる。

【0029】これら白金族金属系触媒の添加量は触媒量とすればよいが、硬化皮膜を得る際の反応性と経済性の見地から、(A)成分に対して白金族金属量として1～1000ppmの範囲とすることが好ましい。

【0030】本発明の組成物は、上記(A)～(C)成分の所定量を配合することによって得られるが、以上の各成分の外に、他の任意成分、例えば白金族金属系触媒の触媒活性を制御する目的で、各種有機窒素化合物、有機リン化合物、有機ケイ素化合物、アセチレン化合物、オキシム化合物などの活性制御剤を添加することができ、活性制御剤の中では3-メチル-1-ブチン-3-オール等のアセチレン化合物及びそのシリル化物、ジビニルテトラメチルジシロキサン、テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン等のケイ素化合物が好適に

用いられる。

【0031】活性制御剤配合量は(A)成分100部に対して0.05～3部とすることが好ましい。0.05部未満では目的とするシリコン組成物がゲル化する場合があり、3部を越えるとシリコン組成物の硬化が阻害される場合がある。また、他の任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0032】本発明のシリコン組成物の調製に際しては、(A)、(B)成分及び任意成分を予め均一に混合した後、(C)成分を添加することが好ましく、各成分は単一で使用しても2種以上を併用してもよい。

【0033】このようにして調製されたシリコン組成物を基材に塗布する場合、この組成物を均一に希釈して塗布を容易にするために溶剤に溶解するが、本発明のシリコン組成物は非ハロゲン系溶剤に溶解可能なものである。非ハロゲン溶剤として、具体的にはヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、石油ベンジン、リグロイン、工業ガソリン、ナフサソルベント等の脂肪族炭化水素系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサン等のエーテル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル系溶剤などが挙げられる。これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0034】本発明のシリコン組成物を剥離剤として用いる場合、耐熱性の点からポリエステルフィルムに塗

布することが好ましく、この場合、ポリエステルフィルム基材への濡れ性の点から、非ハロゲン系溶剤としては脂肪族炭化水素系溶剤を使用することが好ましい。

【0035】非ハロゲン系溶剤の使用量は、これを用いて溶解したシリコン組成物を塗布する際の作業性、塗布量の制御しやすさ点で希釈後のシリコン組成物の粘度が100cp以下となる量を用いることが好ましく、

(A)成分100部に対して100～20,000部とすることが好ましい。

10 【0036】本発明のシリコン組成物を基材に塗布し、硬化させて基材表面に剥離性の硬化皮膜を形成したものは、剥離紙として使用することができる。この場合、基材としては、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイミド等の合成樹脂から得られるプラスチックフィルムやシート、グラシン紙、クラフト紙、クレーパーコート紙等の紙基材、ポリエチレンラミネート上質紙、ポリエチレンラミネートクラフト紙等のラミネート紙基材、アルミニウム箔などの金属箔などが挙げられる。

20 【0037】これらの基材にシリコン組成物を塗布する方法としては、ロール塗布、グラビア塗布、ワイヤードクター塗布、エアナイフ塗布、ディッピング塗布などの公知の方法を用いることができる。

【0038】本発明のシリコン組成物の硬化皮膜を基材上に形成するには、シリコン組成物を塗布した基材を80～250℃の温度で2～60秒間加熱するか、上記非ハロゲン系溶剤を揮発させた後、高圧水銀灯などの紫外線照射装置から紫外線を0.2秒間以上照射することによってシリコン組成物を硬化させ、基材表面に剥離性のシリコン硬化皮膜を形成することができる。

30 【0039】本発明のシリコン組成物は離型性に優れた硬化皮膜を与えるので、粘着テープ、粘着ラベル用は剥離紙の用途に好適であり、また、ゴム、プラスチックなどを成型するための金型用離型性、紙、布などの繊維処理剤、食品包装用などの撥水剤、撥油剤、耐熱コーティング用途に好適に使用できる。

【0040】

【発明の効果】本発明のシリコン組成物は、離型性に優れたシリコン硬化皮膜を与える剥離剤用シリコン組成物を得ることができ、また、非ハロゲン系溶剤に希釈可能であるため、安価に、かつ大気汚染のおそれもなく剥離性シリコン硬化皮膜を作製することができ、剥離剤用として優れた性能を有する。

【0041】

【実施例】以下、実験例及び実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0042】[実験例]表1に示す含フッ素置換基及びアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンを15重量%の濃度で所定の溶剤に希釈し、25℃での溶解性

を下記基準で評価した。結果を表1に併記する。

*【0043】

○：均一に溶解した

【表1】

×：溶解しない

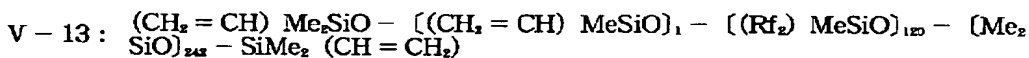
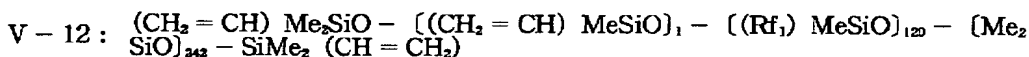
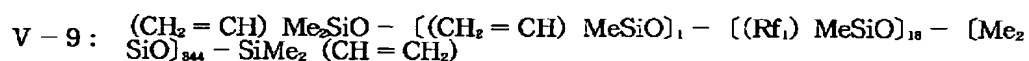
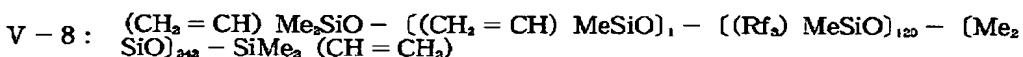
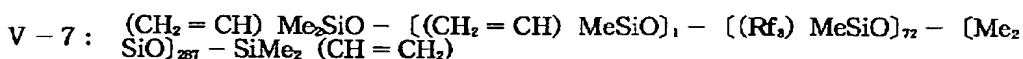
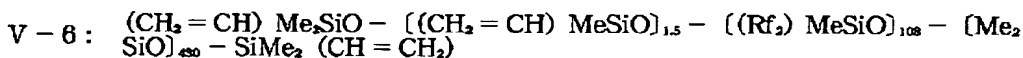
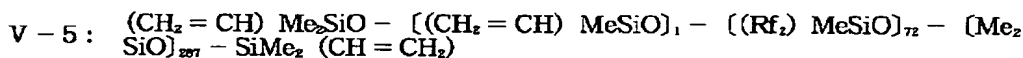
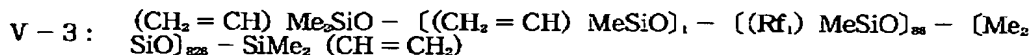
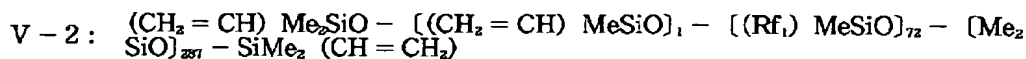
*

No.	オルガノポリシ ロキサン*	フッ素含有量 (重量%)	溶解性(15%濃度時)	
			イソオクタン	石油ベンジン
1	V-1	37	○	○
2	V-2	37	○	○
3	V-3	26	○	○
4	V-4	38	○	○
5	V-5	39	○	○
6	V-6	39	○	○
7	V-7	29	○	○
8	V-8	37	○	○
9	V-9	16	○	○
10	V-10	44	×	×
11	V-11	44	×	×
12	V-12	44	×	×
13	V-13	47	×	×

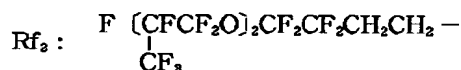
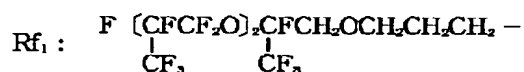
【0044】

【化7】

*



上記 V-1 ~ V-13 において、Rf₁、Rf₂、Rf₃ は下記の基を表わす。



【0045】 [実施例 1 ~ 10、比較例] 表 1 に示す含フッ素置換基及びアルケニル置換基含有オルガノポリシロキサンに対し、表 2 に示すオルガノハイドロジェンポリシロキサンを SiH 基 / SiCH=CH₂ 基のモル比が 3.5 となるように混合したもの 15 部を所定の非フッ素系溶剤 85 部で希釈し、これに 3-メチル-1-ブチン-3-オール 0.1 部を添加し、更に塩化白金酸とビニルシロキサンとの錯塩を白金量で 30 ppm となるように添加して表 3 に示すシリコーン組成物溶液を調製した。

【0046】 これらのシリコーン組成物溶液の硬化皮膜

40 の剥離力、残留接着力を下記の方法で測定し、評価した。結果を表 2 に併記する。

【0047】 剥離力

シリコーン組成物溶液を厚さ 38 μm のポリエステルフィルム基材表面に固型分で 0.4 kg/m² となるように塗布し、150℃の熱風循環式乾燥機中で 30 秒間加熱して硬化皮膜を形成させた。この硬化皮膜表面に幅 19 mm のシリコーン系粘着テープ (ニフトロン No. 903 UL、日東電工 (株) 社製) を貼り合わせ、25 g/cm² の荷重下、25℃及び 70℃でそれぞれ 20 時間貼り合わせ、エージングさせた。引張り試験機を用い

て試料の貼り合わせテープを180度の角度で剥離速度0.3m/分で剥がし、剥離に要する力(g/19mm)を測定した。

【0048】残留接着力

剥離力測定の場合と同様にして硬化皮膜を形成した基材に同様の粘着テープを貼り合わせ、20g/cm²の荷重下、70℃で20時間エージングさせた。エージング後、粘着テープを剥がし、ポリエステルフィルムに貼り*

付けた。引張り試験機を用いて試料の貼り合わせテープを180度の角度で剥離速度0.3m/分で剥がし、剥離に要する力(g/19mm)を測定した。一方、シリコン硬化皮膜に貼り合わせない未処理テープをポリエステルフィルムから剥離するのに要する力(g/19mm)を測定し、これらの比をとって百分率で表した。

【0049】

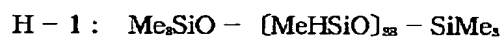
【表2】

		オルガノポリ シロキサン (フッ素含有量)	オルガノハ イドロジェ ンポリシ ロキサン	非ハロゲン 系溶剤	剥離力 (g/19mm)		残留接着率 (%)
					25℃	70℃	
実 施 例	1	V-1-(37)	H-1	石油ベンジン	8	12	98
	2	V-1-(37)	H-1	イソオクタン	8	12	100
	3	V-1-(37)	H-2	石油ベンジン	9	13	98
	4	V-2-(37)	H-1	石油ベンジン	9	12	99
	5	V-3-(26)	H-1	石油ベンジン	17	28	96
	6	V-4-(38)	H-1	石油ベンジン	5	8	97
	7	V-4-(38)	H-1	イソオクタン	6	9	99
	8	V-4-(38)	H-2	石油ベンジン	6	10	98
	9	V-7-(29)	H-1	石油ベンジン	9	16	97
	10	V-8-(37)	H-1	石油ベンジン	6	8	94
比較例		V-9-(16)	H-1	石油ベンジン	180	250	96

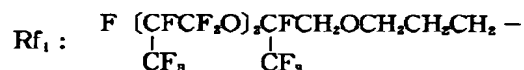
【0050】

※ ※【化8】

*



上記H-1及びH-2においてRf₁は下記の基を表わす。



フロントページの続き

(72)発明者 木下 博文

群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内